

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A)

昭63-173313

⑯ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和63年(1988)7月16日

H 01 G 9/02

D-7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑱ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑲ 特 願 昭62-4053

⑳ 出 願 昭62(1987)1月13日

㉑ 発 明 者 福 田 実 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内㉒ 発 明 者 山 本 秀 雄 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内㉓ 発 明 者 伊 佐 功 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内㉔ 出 願 人 日本カーリット株式会 東京都千代田区丸ノ内1丁目2番1号
社

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 皮膜形成金属に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高分子膜を形成し、更に該導電性高分子膜上に電解重合により得られる導電性高分子膜を積層して、二重に形成された導電性高分子膜を固体電解質として用いることを特徴とする固体電解コンデンサ。

2. 皮膜形成金属がアルミニウムまたはタンタルである特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ。

3. 酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高分子膜がポリピロールである特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ

4. 電解重合により得られる導電性高分子膜がポリピロールである特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性高分子を固体電解質として用いたコンデンサに関する。

(従来技術)

近年デジタル機器の発展に伴ない、高周波領域においてインピーダンスの低い高周波特性の優れた大容量のコンデンサの出現が待たれ、この分野の研究が盛んになっている。現在知られている高周波特性の優れたコンデンサには、フィルム、マイカ、セラミックス等のコンデンサがあるが、1 μ F以上の静電容量を得ようとする、サイズが大きくなり、価格も非常に高くなる。

また大容量のコンデンサとして知られている電解コンデンサには電解液式と固体式とがある。前者の電解コンデンサは液状の電解質を用いているのでイオン伝導であるため、高周波領域において著しく抵抗が増大し、コンデンサのインピーダンスが増大する。後者の電解コンデンサには、固体電解質として、二酸化マンガンを使用するものと、

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQと略す)錯体を使用するものがある。二酸化マンガンは固体電解質として用いたコンデンサにおいては、二酸化マンガンが不溶の固体であるため、硝酸マンガンは熱分解して得られる二酸化マンガンが固体電解質として用いられている。この熱分解は、通常数回繰り返して行なわれている。二酸化マンガンは比抵抗が比較的高く、また繰り返して熱分解する際に誘電体である酸化皮膜を損傷しやすいなどの理由によりインピーダンスが高く、漏れ電流が大きいなどの欠点がある。TCNQ錯体を固体電解質として用いたコンデンサ(特開昭58-191414号、特開昭58-17609号など)では、TCNQ錯体は高い導電性を示すが、熱安定性に乏しいため、コンデンサ製造過程において分解し、絶縁体になることがあり、コンデンサの熱特性などに欠点がある。

まだ実用の域には達していないが電解重合による複素環式化合物の重合体を固体電解質としたコンデンサの製造法が提案された(特開昭60-

244017、特開昭61-2315など)。上記方法は、陽極酸化皮膜上に電解酸化により複素環式化合物のポリマー薄膜層を形成する方法である。この方法では、陽極酸化皮膜層が絶縁化されているので、電解酸化により陽極酸化皮膜層上に複素環式化合物を電解重合させることは不可能か、又は非常に困難である。また陽極酸化皮膜層のピンホールから電解酸化重合が起こったとしても不均一な膜となり、実用上大きな問題となる。

(発明が解決しようとする問題点)

導電性高分子の合成法は化学的酸化重合法および電解酸化重合法があるが、化学的酸化重合法では陽極酸化皮膜層上に強度の強い膜が形成できず、また電解酸化重合法では陽極酸化皮膜層が電気絶縁体であるため、電流を通さず、その上に強靱な導電性高分子膜を形成することができなかった。本発明の目的は電解重合法により得られた導電性高分子膜を固体電解質として使用し、静電容量が大きくかつ電気的特性、温度特性の優れた固体電解コンデンサを提供することにある。

-3-

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記問題点を解決するため種々検討した結果、皮膜形成金属に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に、酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高分子膜を形成し、更に該導電性高分子膜の上に、電解重合法により得られる導電性高分子膜を積層して、二重に形成された導電性高分子膜を固体電解質として用いることにより、静電容量の大きくかつ電気特性、温度特性の優れた固体電解コンデンサを提供することができた。

本発明を本発明の構成を示す第1図により更に詳しく説明すると、エッチングして表面を粗した皮膜形成金属(1)を電解酸化または空気酸化により該金属の酸化物を生成させ、誘電体酸化皮膜(2)を作成する。ついで誘電体酸化皮膜(2)上に、酸化剤を0.001mol/l~2mol/l含む溶液を塗布または噴霧などの方法により均一に分散した後導電性高分子の単量体を少なくとも0.01mol/l含む溶液または無溶媒で接触させるか、また

は逆に導電性高分子の単量体を誘電体表面上に均一に分散した後酸化剤を接触させて、誘電体酸化皮膜層(2)上に化学酸化重合による導電性高分子膜(3)を形成し、表面を導電化する。ついで表面を導電化した皮膜形成金属を陽極とし、支持電解質を0.01mol/l~2mol/lおよび導電性高分子単量体を0.01mol/l~5mol/l含む電解液中にて電解酸化重合を行なうと、酸化剤を用いて重合した導電性高分子膜(3)の上に、電解酸化重合された強靱な導電性高分子膜(4)が得られる。更に一般的に用いられている銀ペーストなどにより対極リードを取り出し、エポキシ樹脂などにより外装すると本発明のコンデンサとなる。

本発明の皮膜形成金属はアルミニウムまたはタンタルを用いる。本発明の化学的酸化重合に用いられる酸化剤は、ヨウ素、臭素、ヨウ化臭素などのハロゲン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、塩化モリブデンなどの金属ハロゲン化物、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフル

-5-

-68-

-6-

オロメタン硫酸、クロロ硫酸などのプロトン酸、三酸化イオウ、二酸化窒素などの含酸素化合物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、過酢酸、ジフルオロスルホンルパーオキサイドなどの過酸化物などの酸化剤を用いる。本発明の化学的酸化重合により形成される導電性高分子膜は、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフランを用い、特に好ましくはポリピロールを用いる。

本発明における支持電解質は陰イオンがヘキサフロロリン、ヘキサフロロヒ素、テトラフロロホウ素などのハロゲン化物アニオン、ヨウ素、臭素、塩素などのハロゲンアニオン、過塩素酸アニオン、アルキルベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、アミノベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオンであり、好ましくはスルホン酸アニオンである。また陽イオンがリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属カチオン、ア

ンモニウム、テトラアルキルアンモニウムなどの四級アンモニウムカチオンである。化合物としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 NaI 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 KI 、 KPF_6 、 KAsF_6 、 KClO_4 、 LiBF_4 、トルエンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウムなどを掲げることができる。

本発明の電解酸化重合により得られる導電性高分子はポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフランを用い、好ましくはポリピロールを用いる。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

電解酸化により化成処理を施して表面に酸化アルミニウム誘電体を形成させた厚さ60 μm のアルミニウム陽極箔を、過硫酸アンモニウム0.04 mol/l の水溶液に減圧下で10分間浸漬した後、乾燥した。これをピロール単量体2 mol/l を含む

-7-

アセトニトリル溶液に減圧下で10分間浸漬して、酸化アルミニウム誘電体上にポリピロール薄膜を化学酸化重合法により形成させた。ついで上記処理を行なったアルミニウム陽極箔をピロール単量体0.2 mol/l 、シュウ酸0.02 mol/l および支持電解質としてトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム0.05 mol/l を含む水溶液中に浸漬した。該アルミニウム陽極箔を陽極とし、ステンレス板を陰極として電流密度0.5 mA/cm^2 の条件下で150分間定電流電解を行なった結果、均一な黒色のポリピロールの薄膜が表面に生成した。ついでこの表面に銀ペーストを用いて対極リードを取り出し、エポキシ樹脂により外装しコンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120 Hz において静電容量2.2 $\mu\text{F/cm}^2$ で損失角の正接($\tan \delta$)は1.5%であった。なおこの箔の液中容量は2.0 $\mu\text{F/cm}^2$ であるので110%の容量達成率であった。

(比較例1)

陽極箔上に化学酸化重合法によるポリピロール

薄膜を形成せずに実施例1に準じて電解を行なったが、酸化アルミニウム誘電体上の一部にしかポリピロールが得られず、膜を形成することができなかった。

(実施例2)

ヨウ素0.1 mol/l を含むエチルエーテル溶液を調整し、電解酸化により化成処理を施して表面に酸化アルミニウム誘電体皮膜を形成させた厚さ60 μm のアルミニウム陽極箔上に、先に調整したエチルエーテル溶液を噴霧して乾燥した。上記処理を行なったアルミニウム陽極箔をピロール単量体中に30分間減圧下で浸漬し、化学酸化重合法により黒色のポリピロール薄膜を形成した。以下実施例1に準じてコンデンサを完成した。得られたコンデンサは120 Hz において、静電容量2.0 $\mu\text{F/cm}^2$ 、 $\tan \delta$ は1.3%であった。

(実施例3)

電解酸化により化成処理を施して表面を酸化アルミニウム誘電体皮膜を形成させた厚さ60 μm のアルミニウム陽極箔を塩化第二鉄0.02 mol/l

-9-

-69-

-10-

1を含む水溶液に減圧下で2分間浸漬した後、乾燥した。これをピロール単量体0.1 mol/lを含む水溶液に30分間浸漬し、化学酸化重合法により黒色のポリピロール薄膜を形成した。以下実施例1に準じてコンデンサを完成した。得られたコンデンサは120 Hzにおいて、静電容量 $2.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、 $\tan \delta$ は1.8%であった。

(実施例4)

化成処理を施して表面に酸化タンタル誘電体皮膜を形成させたタンタル焼結体を過硫酸アンモニウム0.04 mol/lの水溶液に減圧下で5分間浸漬した後、乾燥した。これをピロール単量体0.2 mol/lおよびアジピン酸0.02 mol/lを含む水溶液に減圧下で10分間浸漬して、酸化タンタル誘電体上にポリピロール薄膜を化学酸化重合法により形成させた。ついで上記処理を行なったタンタル焼結体をピロール単量体0.2 mol/l、シュウ酸0.02 mol/lおよび支持電解質として過塩素酸リチウム0.05 mol/lを含む水溶液中に浸漬した。該タンタル焼結体を陽極とし、ステンレ

ス板を陰極として、電流密度 $0.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ の条件下で150分間、定電流電解を行なった結果、均一な黒色のポリピロールの薄膜が表面に生成した。ついでこの表面に銀ペーストを用いて対極リードを取り出し、エポキシ樹脂により外装しコンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120 Hzにおいて、静電容量は $1.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であり、損失角の正接($\tan \delta$)は1.0%であった。尚このタンタル焼結体の液中容量は $1.0 \mu\text{F}$ であるので容量達成率は120%であった。

(発明の効果)

先に述べたように固体電解コンデンサの固体電解質に有機半導体であるTCNQ錯体を用いると電気特性とくに高周波特性の優れたコンデンサが得られることがすでに知られているが、その熱安定性および溶解性が悪いため製造上大きな問題となっている。また電気絶縁体である誘電体酸化皮膜上に直接電解重合によって得られる強靱な導電性高分子膜を重合することは不可能であったが本発明により可能となり、有機半導体を固体電解

-11-

質として用いた温度特性、電気特性の優れた固体電解コンデンサを提供することができた。

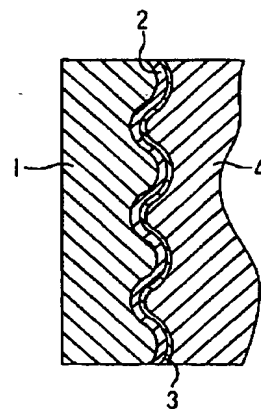
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の固体電解コンデンサの構成を示す概略断面図である。

- 1・・・皮膜形成金属
- 2・・・誘電体酸化皮膜
- 3・・・化学酸化重合により形成した導電性高分子膜
- 4・・・電解重合により得られた導電性高分子膜

特許出願人 日本カーリット株式会社

第1図



-13-

-70-

平成 1. 9. 4 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

平成1年6月5日

昭和 62 年特許願第 4053 号(特開昭
63-173313 号, 昭和 63 年 7 月 16 日
発行 公開特許公報 63-1734 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 7 (2)

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第4053号

2. 発明の名称

固体電解コンデンサ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
〒100 電話03(287)3000
名 称 日本カーリット株式会社
代表者 石 源 三

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」
および「図面の簡単な説明」の欄

5. 補正の内容

別紙の通り

特許
1. 6.

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
H01G 9/02		D-7924-5E

(別 紙) (2) 明細書の記載を次のように訂正します。

(1) 「特許請求の範囲」を次の通りに訂正します。

「1. 皮膜形成性金属に誘電体酸化皮膜を形成し、
該誘電体酸化皮膜上に酸化剤を用いて化学酸化重
合した導電性高分子膜を形成し、更に該導電性高
分子膜上に電解重合により得られる導電性高分子
膜を積層して、二重に形成された導電性高分子膜
を固体電解質として用いることを特徴とする固体
電解コンデンサ。

2. 皮膜形成性金属がアルミニウムまたはタン
タルである特許請求の範囲第1項記載の固体電解
コンデンサ。

3. 酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高
分子膜がポリピロールである特許請求の範囲第1
項記載の固体電解コンデンサ

4. 電解重合により得られる導電性高分子膜が
ポリピロールである特許請求の範囲第1項記載の
固体電解コンデンサ。」

頁	行	訂 正 前	訂 正 後
4	下10	化学的酸化	化学酸化
4	下9	化学的酸化	化学酸化
5	3	皮膜形成金属	皮膜形成性金属
5	下7	皮膜形成金属	皮膜形成性金属
5	下1	無溶媒で	無溶媒または 気相で
6	5	皮膜形成金属	皮膜形成性金属
6	下10	用いられている 銀ペースト	用いられている カーボンペース トや銀ペースト
6	下7	皮膜形成金属 は	皮膜形成性金属 は、安価で汎用 されている
6	下6	化学的酸化	化学酸化
7	6	化学的酸化	化学酸化
7	9	用い、特に	用い、導電性高 分子の安定性の 観点から特に

頁	行	訂 正 前	訂 正 後
7	10	る。	る。また、化学 酸化重合は常圧 下でも減圧下で も実施できる。
8	10	用い、好まし	用い、導電性高 分子の安定性の 観点から好まし
10	7	調整し、	調整し、
10	9	調整し、	調整し、
12	9	1.0 μ F	1.0 μ F/cm ²
12	下1	有機半導体	導電性高分子膜
13	6	皮膜形成金属	皮膜形成性金属

以 上